

Hydrogen-rich synthesis gas production for use in vehicle fuel cells is effected on an electrically-conductive heated surface, especially of a metal alloy or silicon ceramic, to overcome cold-start and cold spot problems

Patent number: DE10109983
Publication date: 2001-12-13
Inventor: KLUG KARL-H (DE)
Applicant: KLUG KARL H (DE)
Classification:
- **international:** C01B3/32; H01M8/06
- **european:** B01J12/00P; B01J19/24D4; B01J19/24P; B01J19/24R4; B60L11/18R; C01B3/32B; C01B3/38B; H01M8/06B2
Application number: DE20011009983 20010301
Priority number(s): DE20011009983 20010301; DE20001011051 20000307

Report a data error here

Abstract of DE10109983

A process for the production of hydrogen-rich synthesis gas for use in fuel cells, involves the reaction of hydrocarbon liquids, vapors or gases with water (or water vapor) and air (or O₂). The reaction takes effect on the surface of a material which is electrically conductive and so can be heated by an applied voltage. An Independent claim is also included for the apparatus used in the process of production of hydrogen-rich synthesis gas.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 09 983 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 01 B 3/32
H 01 M 8/06

⑦① Aktenzeichen: 101 09 983.5
⑦② Anmeldetag: 1. 3. 2001
⑦③ Offenlegungstag: 13. 12. 2001

DE 101 09 983 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
100 11 051. 7 07. 03. 2000

⑦① Anmelder:
Klug, Karl-H., Prof. Dr.-Ing., 45481 Mülheim, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Elektrokatalytischer Reformier für die Synthesegaserzeugung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtungen zur chemischen Umsetzung flüssiger, dampfförmiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit Wasser bzw. Wasserdampf und Luft bzw. Sauerstoff zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Synthesegases für den Einsatz in Brennstoffzellen. Dabei erfolgt die chemische Reaktion der Edukte an der katalytisch beschichteten Oberfläche eines elektrisch leitfähigen und damit durch Anlegen einer elektrischen Spannung direkt beheizbaren und somit temperierbaren Materials.

DE 101 09 983 A 1

Beschreibung

Anwendungsgebiet

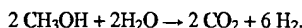
[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren entsprechend dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Stand der Technik

[0002] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtungen zur chemischen Umsetzung flüssiger, dampfförmiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit Wasser bzw. Wasserdampf und/oder Luft bzw. Sauerstoff zu wasserstoffreichen Reaktionsgasen u. a. für den Einsatz in Brennstoffzellen.

[0003] Brennstoffzellen, insbesondere PEM-Brennstoffzellen, stellen eine interessante Option für die dezentrale Energieversorgung und für den Einsatz in Kraftfahrzeugen dar. In ihnen wird Wasserstoff auf elektrochemischem Wege mit hohem Wirkungsgrad direkt in elektrischen Strom umgewandelt. Aus verschiedenen Gründen wird beim Betrieb von Brennstoffzellen Wasserstoff nicht direkt eingesetzt sondern er wird in einer dem elektrochemischen Prozess vorgelagerten chemischen Reaktion aus gasförmigen (z. B. Erdgas) oder flüssigen (z. B. Methanol, Benzin, Diesel, Propan/Butan-Gemische) Kohlenwasserstoffen gewonnen. Dabei werden die Kohlenwasserstoffe mit Wasser bzw. Wasserdampf (Dampfreformierung) oder Luft bzw. Sauerstoff (Partielle Oxidation) und deren Kombination (Autotherme Reformierung) in wasserstoffreiche Gase umgesetzt.

[0004] Gemessen an der für den Gesamtwirkungsgrad einer Brennstoffzelle wichtigen Wasserstoffausbeute ist die Dampfreformierung den anderen o. g. Verfahren überlegen. Methanol wird z. B. dabei im Idealfall entsprechend der folgenden Bruttoreaktion in Gegenwart eines Katalysators (Nickel oder Platin) vollständig zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt.



[0005] Die Dampfreformierung ist endotherm und läuft im Falle von Methanol bei ca. 300°C ab [1]. Wird Erdgas eingesetzt, liegen die Temperaturen um 700 bis 800°C.

[0006] Ein wesentlicher Nachteil der Dampfreformierung ist ihr prinzipbedingtes schlechtes Kaltstartverhalten und ihr träges Übergangsverhalten bei Laständerungen, da die für die Reaktion erforderliche Energie z. B. mittels eines Brenners von außen zugeführt werden muss. Dabei müssen der Katalysator und das Gehäuse zuerst auf die erforderliche Betriebstemperatur gebracht werden. Die dafür erforderliche Zeit, während der der Reformier ein Produktgas mit für den elektrochemischen Prozess unzulässiger Zusammensetzung liefert, ist abhängig vom Temperaturleitvermögen der aufzuheizenden Materialien. Einen weiteren Nachteil stellen sogenannte Cold Spots dar, an denen es aufgrund der dort vorliegenden niedrigen Temperaturen zu geringeren Umsätzen und somit zur Bildung von erhöhten Mengen von Kohlenmonoxid und auch zur Rußbildung kommen kann.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die zuvor beschriebenen Nachteile, die im übrigen auch bei den anderen genannten Verfahren der Wasserstoffherzeugung in mehr oder weniger abgeschwächter Form auftreten können, weitgehend zu beseitigen.

[0008] Diese Aufgabe wird durch Einsatz einer Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruch 1 gelöst.

[0009] Hierbei wird als Katalysatorträger gasdichtes oder poröses Siliziumcarbid SiC verwendet. Seine vorteilhaften thermomechanischen und elektrischen Eigenschaften wer-

den u. a. in [2], [3] und [4] beschrieben. Besonders hervorzuheben ist seine hohe Temperaturbeständigkeit (in reduzierender Atmosphäre bis 2000°C) gepaart mit einer guten thermischen und elektrischen Leitfähigkeit. Letztere wird dazu genutzt, durch Anlegen einer entsprechenden elektrischen Spannung, stets optimale thermische Bedingungen im Reformier bzw. an der katalytisch beschichteten Oberfläche, vorzugsweise in Wabenform, zu gewährleisten. Dabei kann je nach Betriebszustand die für die chemische Reaktion erforderliche Wärme teilweise oder vollständig durch Bereitstellung Joule'scher Wärme, also aus der Umwandlung elektrischer Energie in Wärme innerhalb der SiC-Matrix, gedeckt werden. Im folgenden wird diese Vorrichtung kurz elektrokatalytischer Reformier (EKR) genannt.

[0010] Die Erfindung wird im folgenden anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels im Zusammenhang mit den beiliegenden Zeichnungen näher erläutert.

[0011] Zeichnung 1 zeigt eine mögliche konstruktive Ausführungsform eines EKR-Elements. Dabei hat das aus Silizium bzw. Siliziumkarbid bestehende EKR-Element vorzugsweise die Form eines Rohres aus porösem Siliziumcarbid SiC, dessen Oberfläche zur Promotierung der endothermen Reformierreaktionen mit Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) sowie Cu und Zn und deren Kombinationen katalytisch beschichtet ist. Im vorliegenden Fall wird dieses poröse Rohr von einem nicht porösen, also gasdichten Rohr aus Metall oder Keramik ummantelt, das zur Promotierung etwaiger an der äußeren Zylinderfläche stattfindender exothermer Reaktionen des Anodenabgases mit Luft oder Sauerstoff, dort mit Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems (Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) sowie Cu und deren Kombinationen katalytisch beschichtet sein kann. Die Edukte der Reformierungsreaktionen durchströmen dabei den von Innen- und Außenrohr gebildeten Mantelraum und strömen über die gesamte Lauflänge kontinuierlich durch die poröse, elektrisch beheizte und katalytisch beschichtete SiC-Matrix in das Innere des Rohres und danach axial weiter. Die Einbringung der für die endothermen Reaktionen erforderliche Wärme erfolgt dabei entweder durch einfache Wärmeabgabe eines gasförmigen oder flüssigen Wärmeträgermediums oder über ggf. an der äußeren Oberfläche des Mantelrohres stattfindende exothermen Reaktionen sowie zusätzlich durch die in der SiC-Matrix freigesetzten Joule'schen Wärme.

[0012] Eine erweiterte Ausführungsform zeigt Zeichnung 2. Hier sind eine Reihe von EKR-Elementen in einer Rohrbündelkonfiguration arrangiert. Die Edukte strömen dabei zentral dem Rohrbündelapparat zu und werden in einer Vorkammer auf die einzelnen EKR-Elemente verteilt. Die Zentralrohre der EKR-Elemente sind zur Vorkammer hin gasdicht verschlossen und elektrisch kontaktiert. Die Edukte durchströmen in der oben beschriebenen Weise und unter Aufnahme von Wärme das Mantelrohr und danach die intrinsisch beheizte SiC-Matrix sowie das Zentralrohr, das in einem zentralen Sammelraum mündet. Das Mantelrohr ist gegen den Sammelraum gasdicht verschlossen, so dass die Reaktionsprodukte nur über das Zentralrohr in den Sammelraum abströmen können. Im Sammelraum erfolgt auch die erforderliche zweite elektrische Kontaktierung. Zur Einbringung sensibler Wärme kann dem Mantelraum sowohl ein heißer Gasstrom ausreagierter Stoffe oder ein Gasgemisch aus Luft/Sauerstoff und reaktionsfähiger Stoffe wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffe zugeführt werden. Die Reaktion dieser Bestandteile erfolgt dann direkt an der katalytisch beschichteten Oberfläche der Mantelrohre, was sich sehr günstig auf die Wärmeeintragung auswirkt.

[0013] Eine Variante der vorstehend beschriebenen Vor-

richtung zeigt Zeichnung 3. Im Gegensatz zur zuvor beschriebenen ersten Variante durchströmen die Edukte die EKR-Elemente nicht von außen nach innen sondern umgekehrt, von innen nach außen. Das bedeutet, dass den Edukten zunächst elektrisch erzeugte Wärme in der SiC-Matrix zugeführt und danach Strahlungs- und Konvektionswärme übers Mantelrohr, das wie schon in der beschriebenen ersten Variante von außen durch Wärmeerbringung eines ggf. reagierenden Gasstromes beheizt wird. Die sonstigen Merkmale beider Varianten sind identisch.

[0014] Ergänzend ist zu bemerken, dass die Erfindung nicht nur auf die als Beispielen beschriebenen Rohrkörper anwendbar ist, sondern grundsätzlich auf beliebig geformte Körper, beispielsweise Platten oder Blöcke, die von den Edukten überstrichen und/oder durchströmt werden. Bei porösen Körpern kann die katalytische Beschichtung die gesamte Porenoberfläche überdecken.

[0015] Aus Effizienzgründen ist bei Einsatz eines EKR darauf zu achten, dass die für die chemische Reaktion erforderliche Wärme nur zu einem kleinen, ergänzenden Anteil durch Bereitstellung Joule'scher Wärme, also aus der Umwandlung elektrischer Energie innerhalb der SiC-Matrix stammenden Wärme, bereitgestellt wird. Gewährleisten kann man dies durch eine optimierte Wärmeintegration des Reformers in den Gesamtprozess und der Implementierung eines dynamischen Energiemanagements.

[0016] Zeichnung 4 zeigt eine mögliche Schaltung, bei der das für den Betrieb eines Brennstoffzellenstacks erforderliche Synthesegas allein von einem elektrokatalytischen Reformer bereitgestellt wird. Diesem wird hierfür ein Gemisch aus einem Kohlenwasserstoff (z. B. Methanol oder Erdgas) und Wasser bzw. Wasserdampf zugeführt. Die Temperatur des Gemisches wurde zuvor durch Wärmetausch mit heißen Abgasen aus einem katalytischen Brenner in den Bereich der erforderlichen Reaktionstemperatur gebracht. Durch stetige Kontrolle der Temperaturen im Reformer – wozu z. B. die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes über den Spannungsabfall am EKR dienen kann – sowie an seinem Ein- und Ausgang, wird die elektrische Leistung so angepasst, dass die Reaktionstemperatur im EKR stets im optimalen Bereich gehalten wird. Durch den Einsatz einer "vorausschauenden" Leistungsregelung kann eine dynamische Fahrweise realisiert werden, ohne Nachteile hinsichtlich des Umsatzgrades und der Zusammensetzung des Synthesegases in Kauf nehmen zu müssen. Erreicht wird dies, indem im Moment der Leistungsanforderung parallel zur Erhöhung des Brennstoff/Wasser-Massenstromes eine angepasste Erhöhung der Beheizungsleistung für den Reformer erfolgt.

[0017] Bei der in Zeichnung 5 dargestellten Schaltung wird das für den Betrieb eines Brennstoffzellenstacks erforderliche Synthesegas im wesentlichen von einem der heute gängigen thermokatalytischen Reformer bereitgestellt. Der eingezeichnete EKR übernimmt hier vor allem zwei Funktionen. Zum eine Sicherungsfunktion, in dem er aufgrund der optimal einstellbaren Reaktionsbedingungen die grundsätzliche Gewährleistung einer optimalen Zusammensetzung des dem Brennstoffzellenstack zuströmenden Synthesegases übernimmt. Zweitens die Funktion eines "Boosters", indem er aufgrund seiner hohen Eigendynamik wesentlich schneller auf höhere Leistungsanforderungen als ein thermokatalytischer Reformer reagieren kann.

Literatur

[1] Wendt, H.; Plzak, V.: Brennstoffzellen – Stand der Technik, Entwicklungslinien, Marktchancen, VDI-Verlag Düsseldorf 1990.

[2] J. R. O'Connor; J. Smiltens: Silicon Carbide, a High Temperature Semiconductor, Pergamon Press, Oxford 1960,

[3] Schumacher, U.; Maier, H. R.; Best, W.; Schäfer, W.:

Elektrisch regenerierbare Dieselschwebel- Charakterisierung und konstruktive Auslegung.

In: Effizienzsteigerung durch innovative Werkstofftechnik. Düsseldorf 1995, S. 667–674. (VDI Bericht 1151) – ISBN 3-18-091151-4.

[4] Hirschberg, Hans Günther:

Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999.

Patentansprüche

1. Verfahren und Vorrichtung zur Umsetzung flüssiger, dampfförmiger oder gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit Wasser bzw. Wasserdampf oder Luft bzw. Sauerstoff zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Synthesegases für den Einsatz in Brennstoffzellen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die chemische Reaktion der Edukte an der Oberfläche eines elektrisch leitfähigen und damit durch Anlegen einer elektrischen Spannung direkt beheizbaren und somit temperierbaren Materials erfolgt.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Material um eine aus Silizium bzw. Siliziumkarbid bestehende Keramik vorzugsweise in Form einer monolithischen Wabenstruktur handelt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Material um eine Aluminium-Chrom-Eisen Legierung in Form von Drahtgeflechten, vorzugsweise in Form eines aufgerollten Bleches handelt.

4. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Material um eine aus Silizium bzw. Siliziumkarbid bestehende Keramik in einem Porositätsbereich 20 und 80% vorzugsweise im Bereich zwischen 40 und 70% und einem spez. elektrischen Widerstand zwischen 0,001 Ωcm –10 $\text{M}\Omega\text{cm}$ handelt und zur Einbringung des elektrischen Stromes mit entsprechenden Kontakten versehen ist.

5. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Material um eine aus Silizium bzw. Siliziumkarbid bestehende Keramik vorzugsweise in Form eines porösen, lateral durchströmbareren Rohres handelt, dessen Oberfläche zur Promotierung der endothermen Reformierreaktionen mit Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) sowie Cu und Zn und deren Kombinationen katalytisch beschichtet ist.

6. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Rohr von einem nicht porösen, also gasdichten Rohr aus Metall oder Keramik ummantelt wird, das zur Promotierung etwaiger an der äußeren Zylinderfläche stattfindender exothermer Reaktionen des Anodenabgases mit Luft oder Sauerstoff, dort mit Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems (Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) sowie Cu und deren Kombinationen katalytisch beschichtet sein kann. Die Edukte der Reformierungsreaktionen durchströmen dabei den von Innen- und Außenrohr gebildeten Mantelraum und strömen über die gesamte Lauflänge kontinuierlich durch die poröse, elektrisch beheizte und katalytisch beschichtete SiC-Matrix in das Innere des Rohres ab.

7. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass alternativ zu Anspruch 5 die Edukte der Reformierungsreaktionen das Innenrohr durchströmen und über die gesamte Lauflänge kontinuierlich durch die poröse, elektrisch beheizte und katalytisch beschichtete SiC-Matrix in den von Innen- und Außenrohr gebildeten Mantelraum abströmen. Auch hier kann im Sinne des unter 5 beschriebenen Anspruchs das Mantelrohr von außen katalytisch beschichtet sein.

8. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mantelrohr katalytisch beschichtet sein kann. Je nach Strömungsrichtung befinden sich auf der Innen- bzw. Außenseite des Rohres eine katalytische Beschichtung, die einerseits die endothermen Reformierungsreaktionen (Katalysator: Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) sowie Cu und Zn und deren Kombinationen) und auf der jeweils anderen Seite die zur Umsetzung der im Anodenabgas vorhandenen chemischen in thermische Energie erforderlichen exothermen Oxidationsreaktionen (Katalysatoren: Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) sowie Cu und Zn und deren Kombinationen) promotiert.

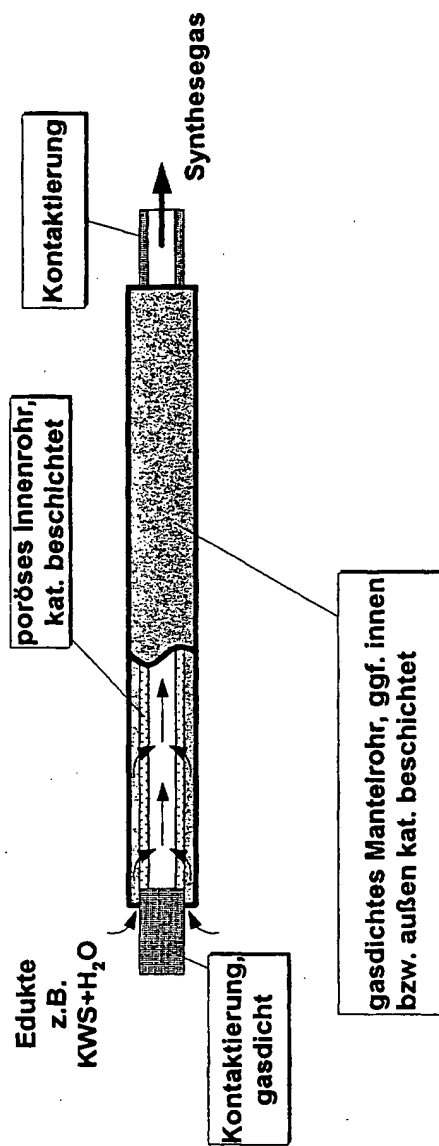
9. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich eines, oder mehrere dieser Rohre sich parallel in einem Rohrbündelapparat befinden.

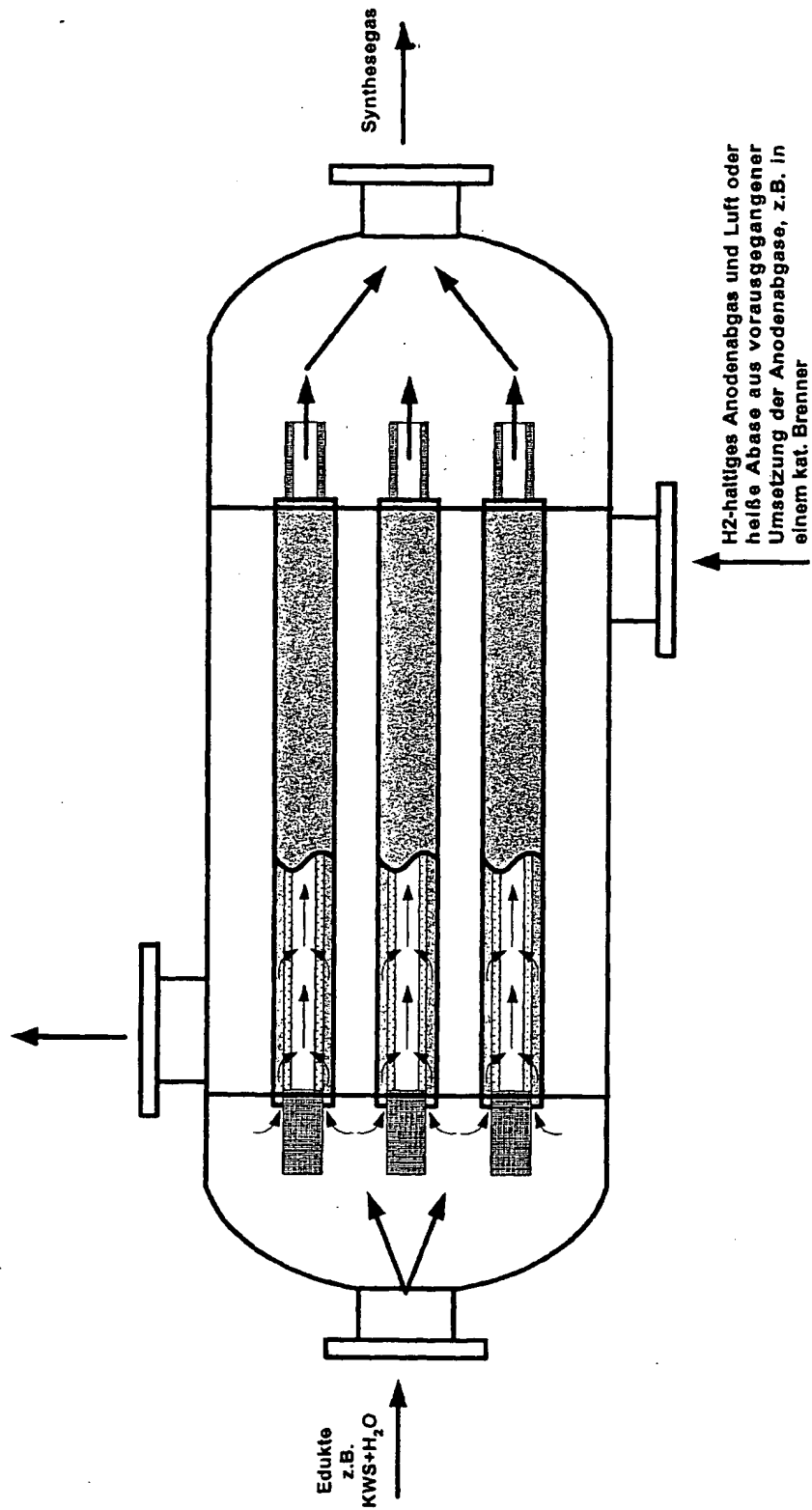
10. Vorrichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass abhängig von der aktuellen Leistungsanforderung die Anpassung der Materialtemperatur an die Erfordernisse der chemischen Reaktion – auch vorausschauend – durch die entsprechende Einstellung bzw. Regelung (über ein entsprechendes Prozessmanagementsystem) der angelegten elektrischen Spannung oder durch zeitliches Pulsen des elektrischen Stromes bei konstanter Spannung erfolgt.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

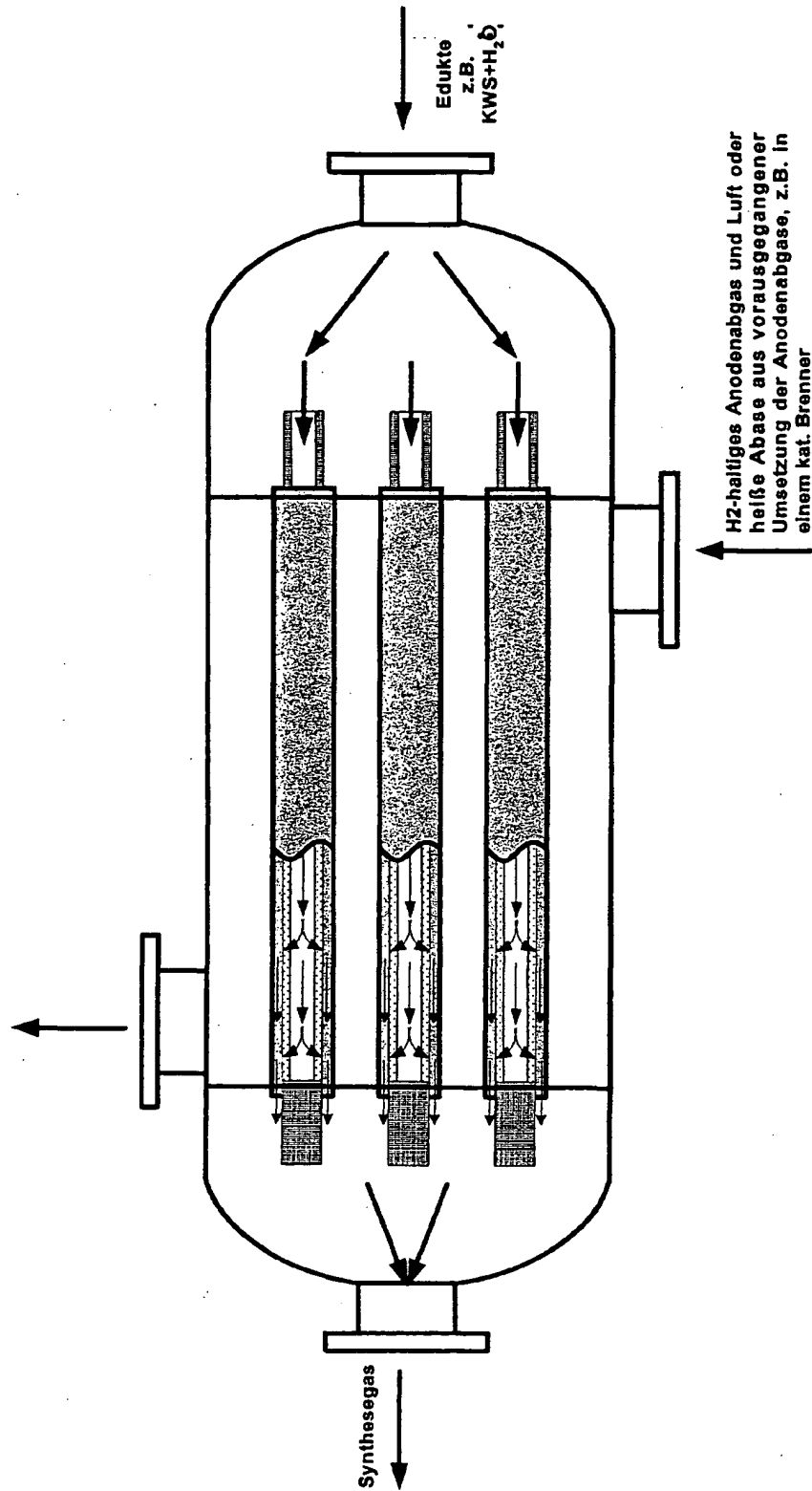
- Leerseite -

Zeichnung 1: EKR-Element



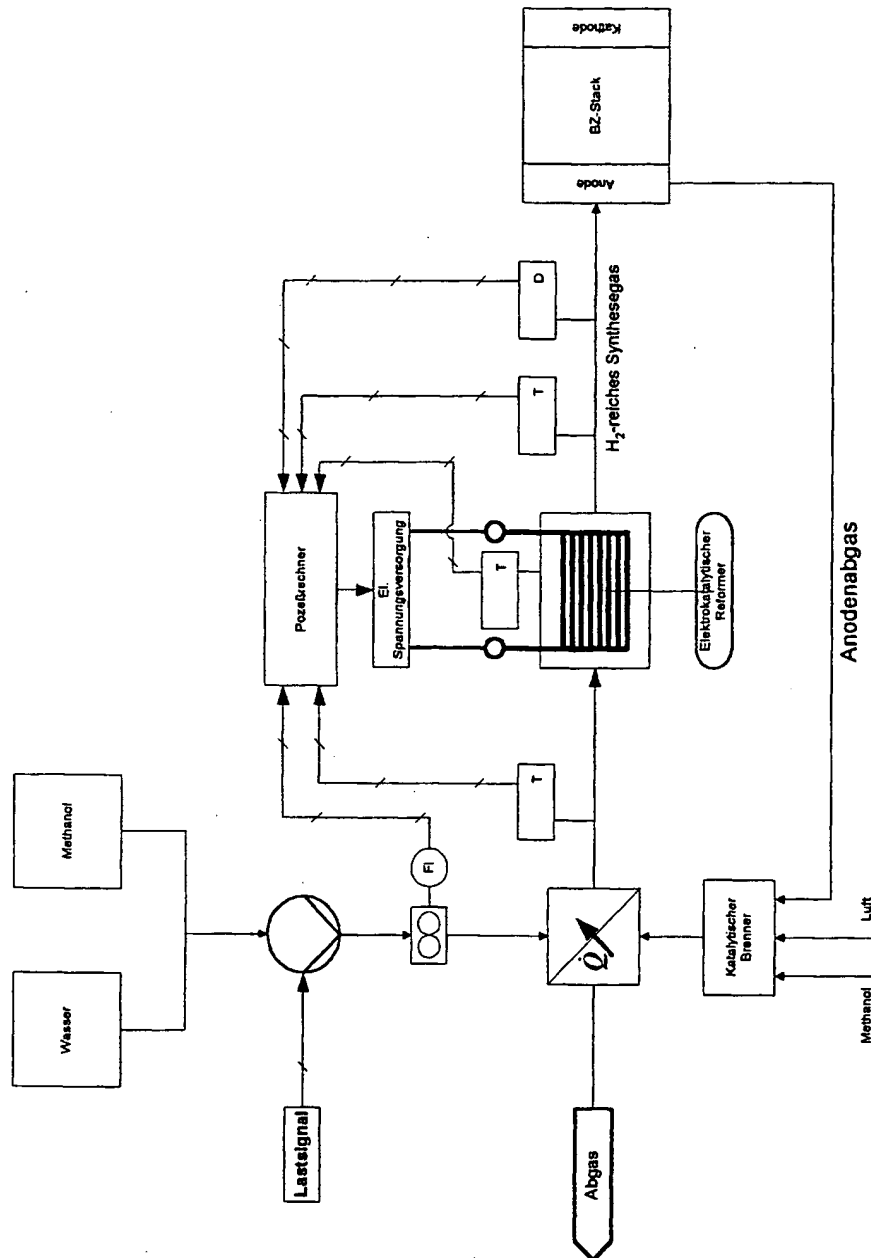


Zeichnung 2: EKR-Elemente in Rohrbündelarrangement (Durchströmungsrichtung Edukte: aussen nach innen)



Zeichnung 3: EKR-Elemente in Rohrbündelarrangement
(Durchströmungsrichtung Edukte: innen nach aussen)

Zeichnung 4



Zeichnung 5

